

Союз Советских
Социалистических
Республик



Комитет по делам
изобретений и открытий
при Совете Министров
СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

189773

Зависимый от патента № —

Заявлено 05.VI.1965 (№ 1011683/23-4)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

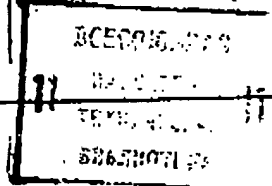
Опубликовано 30.XI.1966. Бюллетень № 24

Дата опубликования описания 10.I.1967

Кл. 12q, 32/10

МПК С 07с

УДК 547.564.4.07(088.8)



Авторы
изобретения

Иностранцы
Станлей Астон и Джеральд Скот

Заявитель

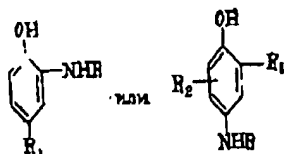
Иностранная фирма «Империл кемикал индастриз лимитед»
(Англия)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕАРОИЛАМИНОФЕНОЛОВ

1

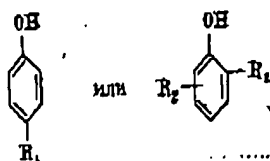
Настоящее изобретение относится к способу получения новых производных ациламинофенола, которые могут быть применены в качестве стабилизаторов полипропилена.

Предложено получение стеариламинофенолов, имеющих следующую формулу:



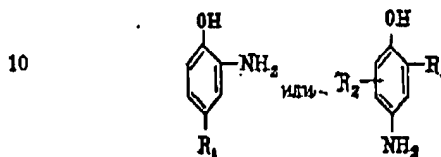
где R — остаток стеариновой кислоты, R₁ — третичный алкил, имеющий от 4 до 8 атомов углерода, и R₂ — атом водорода или алкил, имеющий от 1 до 8 атомов углерода.

Способ осуществляют следующим образом. Фенол, имеющий формулу



2

где R₁ и R₂ имеют указанное выше значение, диазотируют или нитруют. Полученную нитро- или нитрогруппу восстанавливают до аминогруппы любым известным способом до образования аминофенола, имеющего одну из следующих формул:



10

15

Затем аминофенол ацилируют хлористым стеарином обычно в присутствии агента, связывающего кислоту, например пиридина.

Пример 1. а) Получение 4-трет-бутил-2-нитрофенола.

150 ч. 4-трет-бутилфенола растворяют в 300 ч. бензола, раствор охлаждают до 15°С и добавляют к нему смесь 128 ч. азотной кислоты (уд. в. 1,5) и 256 ч. воды в течение 3 час при температуре 15°С. Затем смесь перемешивают еще в течение 1 час и сливают в смесь воды со льдом. Бензол отгоняют, а остаток перегоняют при давлении водяного насоса. Получают 130 ч. 4-трет-бутил-2-нитрофенола с т. кип. 136—137°С при 15 мм рт. ст.

30

189773

3

б) Получение 2-амино-4-трет-бутилфенола.
60 ч. 4-трет-бутил-2-нитрофенола растворяют в 2400 ч. 10%-ного раствора гидроокиси натрия. Раствор нагревают до 80°С и добавляют небольшими порциями 225 ч. гидросульфита натрия при температуре 80—82°С. В конце реакции темно-красный цвет раствора переходит в светло-желтый, причем температуру поддерживают равной 80°С в течение всей реакции. После охлаждения образуются кристаллы натривой соли продукта. Смесь подкисляют разбавленной 1:1 уксусной кислотой и получают кристаллический продукт белого цвета. Эту смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Продукт тщательно промывают водой и сушат в воздушной печи.

Выход 2-амино-4-трет-бутилфенола равен 52 ч., т. пл. 152—164°С. После перекристаллизации из толуола получают продукт с т. пл. 164°С.

в) Получение 4-трет-бутил-2-N-стеароиламинофенола.

16,5 ч. 2-амино-4-трет-бутилфенола растворяют при комнатной температуре в 300 ч. хлороформа, добавляют 7,9 ч. пиридина и смесь перемешивают при комнатной температуре. Затем к этой смеси приливают по каплям при комнатной температуре 30,2 ч. хлористого стеароила и перемешивают ее в течение 1 час при комнатной температуре. Твердый осадок не выпадает. Хлороформный раствор промывают водой, разбавленной соляной кислотой и, наконец, снова водой до полного удаления кислоты, а затем сушат над безводным сульфатом натрия. Хлороформ выпаривают при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывают из водного изопропилового спирта, обрабатывают древесным углем. Получают 20 ч. 4-трет-бутил-2-N-стеароиламинофенола с т. пл. 86°С.

Найдено в %: С 78,5; Н 11,6; N 3,0.

Вычислено для $C_{28}H_{40}NO_2$ в %: С 77,95; Н 11,37; N 3,25.

Пример 2. а) Получение 2-нитрозо-4-трет-октилфенола.

103 ч. 4-трет-октилфенола смешивают с 500 ч. концентрированной соляной кислоты и 500 ч. воды. Смесь охлаждают до 0°С. Затем медленно в течение 1 час добавляют небольшими порциями 90 ч. нитрита натрия и перемешивают еще в течение 1 час при температуре в пределах от 0 до 5°С. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой до полного удаления кислоты и сушат. Сухой продукт перекристаллизовывают из толуола, смешивают с петролевым эфиром (т. кип. 40—60°С) до образования суспензии, из которой продукт выделяют и сушат.

Получают 62 ч. 2-нитрозо-4-трет-октилфенола; т. пл. 65°С.

б) Получение 2-амино-4-трет-октилфенола.

62 ч. 2-нитрозо-4-трет-октилфенола растворяют в 1500 ч. 10%-ного раствора гидроокиси натрия и раствор нагревают до 80°С. К рас-

4

твору добавляют небольшими порциями 50 ч. гидросульфита натрия при температуре 80°С, в результате чего раствор обесцвечивается. Раствор охлаждают и подкисляют ледяной уксусной кислотой, а выпавший в осадок продукт отфильтровывают, промывают водой.

После перекристаллизации из водного спирта получают 55,5 ч. 2-амино-4-трет-октилфенола; т. пл. 63°С.

в) Получение 4-трет-октил-4-N-стеароиламинофенола.

22,1 ч. 2-амино-4-трет-октилфенола растворяют в 300 ч. хлороформа, добавляют 7,9 ч. пиридина и смесь перемешивают при комнатной температуре. К смеси приливают по каплям при комнатной температуре 30,2 ч. хлористого стеароила и перемешивают в течение 1 час при комнатной температуре. Твердый осадок не выпадает. Хлороформный раствор промывают водой, разбавленной соляной кислотой, затем снова водой до удаления кислоты и сушат над безводным сульфатом натрия. После испарения хлороформа при пониженном давлении остаток перекристаллизовывают из водного изопропилового спирта, обрабатывают древесным углем. Получают 30 ч. 4-трет-октил-2-N-стеароиламинофенола; т. пл. 35—36°С.

Найдено в %: С 70; Н 11,8; N 3,0.

Вычислено в %: С 78,8; Н 11,7; N 2,8.

Пример 3. а) Получение 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрозофенола.

75 ч. 95%-ного этилового спирта насыщают хлористым водородом при температуре 0—5°С и добавляют к нему 400 ч. 95%-ного этилового спирта, а затем 82,4 ч. 2,6-ди-трет-бутилфенола. К перемешиваемой смеси приливают по каплям при температуре 15—20°С 30,4 ч. нитрита натрия, растворенного в 40 ч. воды. Смесь перемешивают в течение 2 час при комнатной температуре, добавляют 200 ч. воды и образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до удаления кислоты и сушат в вакууме при температуре 60°С.

Получают 140 ч. неочищенного продукта с т. пл. 210—216°С. Продукт смешивают с 300 ч. петролевого эфира (т. кип. 60—80°С), отделяют и промывают дополнительно 100 ч. петролевого эфира. Получают 85 ч. 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрозофенола с т. пл. 214—215°С.

б) Получение 4-амино-2,6-ди-трет-бутил-4-нитрозофенола.

85 ч. 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрозофенола растворяют в 1000 ч. воды, содержащей 120 ч. гидроокиси натрия. Раствор нагревают до 50°С и добавляют небольшими порциями примерно 200 ч. гидросульфита натрия при температуре 50—80°С до обесцвечивания раствора. Затем раствор подкисляют соляной кислотой и выпавший осадок 4-амино-2,6-ди-трет-бутилфенола отфильтровывают, промывают водой до удаления кислоты и сушат в вакууме над хлористым кальцием.

Получают 80 ч. 4-амино-2,6-ди-трет-бутилфенола с т. пл. 108—109°С.

189773

5

в) Получение 2,6-ди-*трет*-бутил-4-*N*-стеароиламинофенола.

22,1 ч. 4-амино-2,6-ди-*трет*-бутилфенола растворяют при комнатной температуре в 300 ч. хлороформа и добавляют 7,9 ч. пиридина. К перемешиваемому раствору приливают по каплям при комнатной температуре 30,2 ч. хлористого стеаронила при комнатной температуре. Смесь перемешивают при этой же температуре еще в течение 1 час. Твердый осадок не выпадает. Хлороформный раствор промывают последовательно разбавленной соляной кислотой и водой, а затем сушат над безводным сульфатом натрия. После удаления хлороформа путем отгонки твердый остаток растворяют в этиловом спирте и добавляют раствор 1 ч. гидросульфита натрия в 10 ч. воды. Смесь фильтруют в горячем состоянии и приливают к ней немного воды, в результате чего выпадает осадок конечного продукта.

Получают 30 ч. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-стеароиламинофенола с т. пл. 85—87°С.

Найдено в %: С 78,2; Н 11,2; N 2,7.

Вычислено для $C_{33}H_{57}NO_2$ в %: С 78,8; Н 11,7; N 2,8.

Пример 4. а) Получение 6-*трет*-бутил-3-метил-4-нитрозофенола.

Это соединение получают из 6-*трет*-бутил-3-метилфенола так, как указано в примере 3, а, температура плавления продукта 184°С (разлагался).

б) Получение 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилфенола.

Это соединение получают восстановлением предыдущего нитрозосоединения до аминокоединения гидросульфитом натрия. Т. пл. продукта 186—187°С.

в) Получение 6-*трет*-бутил-8-метил-4-*N*-стеароиламинофенола.

6

17,9 ч. 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилфенола растворяют при комнатной температуре в 300 ч. хлороформа и добавляют 7,9 ч. пиридина. К перемешиваемому раствору приливают по каплям при комнатной температуре 30,2 ч. хлористого стеаронила и продолжают перемешивание еще в течение 1 час при той же температуре. Твердый осадок отфильтровывают, промывают холодным хлороформом, сушат и перекристаллизуют из смеси этилового спирта с водой.

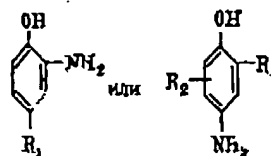
Получают 37,5 ч. 6-*трет*-бутил-3-метил-4-*N*-стеароиламинофенола с т. пл. 126°С.

Найдено в %: С 75,2; Н 11,3; N 3,0.

Вычислено для $C_{39}H_{51}NO_2$ в %: С 78,2; Н 11,4; N 3,2.

Предмет изобретения

Способ получения стеароиламинофенолов, отличающийся тем, что алкиламинофенолы общей формулы



где R_1 — третичный алкил, имеющий 4—8 атомов углерода, и R_2 — H или алкил, имеющий 1—8 атомов углерода, обрабатывают хлористым стеаронилом в присутствии вещества, связывающих кислоту, например пиридина

Составитель Т. Н. Казанская

Редактор Л. К. Ушакова

Техред Т. П. Куралко

Корректоры: Е. Ф. Полконова
и В. В. Крылова

Заказ 4147/18 Тираж 675 Формат бум. 60×90/16 Объем 0,27 изд. л. Подписано
ЦНИИПИ Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР
Москва, Центр, пр. Серова, д. 4

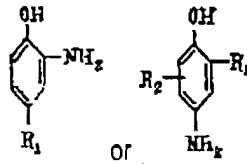
Типография, пр. Салунова, 2

SU 189773, 10.01.1967

Title: A method of producing stearyl aminophenols

The Claims:

A method of producing stearyl aminophenols characterized in that alkylaminophenols of a general formula



wherein R₁ is a tertiary alkyl having 4-8 carbon atoms, and R₂ is H or alkyl having 1-8 carbon atoms, are treated by stearyl chloride in the presence of substances coupling an acid, for example, pyridine.